

掛川市深谷遺跡出土金属製品の保存修復研究受託研究報告第64号

著者	青木 繁夫, 平尾 良光
雑誌名	保存科学
号	29
ページ	97-114
発行年	1990-03-24
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003465/



掛川市深谷遺跡出土金属製品の保存修復研究

(受託研究報告 第64号)

青 木 繁 夫・平 尾 良 光

1. は じ め に

本研究は、掛川市教育委員会の依頼により行われた。研究対象は、掛川市深谷遺跡¹⁾から出土した八花鏡および和銅開珎である。研究項目は、これら遺物の錆の安定化処理と修復、化学組成の分析調査などで、修復技術部と保存科学部がこれを行なった。

研究の分担は以下の通りである。

保存修復

修復技術部：青木繁夫、犬竹 和

化学組成分析

保存科学部：平尾良光

原料産地推定

保存科学部：馬淵久夫、平尾良光

写真撮影

情報資料部：橋本弘次

繊維の同定

京都工芸繊維大学名誉教授：布目順郎

2. 品質形状および保存状態

1 花枝双鸞八花鏡 (図—9, 10) 1 面

法量：面径 12.7cm, 縁厚 0.5cm,

処置前重量 346.5g, 処置後重量 346.4g

文様を圏線で内外区に分けている。内区は素円鈕を中心に双鸞を対向させ、その上下に花枝を配している。外区は各花卉ごとに、雲形と葛形文を交互に置いている。

保存状態は良好である。土壌に埋められた2面の八花鏡の間に和銅開珎が挟まれた状態で発見された。そのため、全体が泥で覆われており、残った土によって和銅開珎の付着状態がわかる。ところどころに緑青が生じている。縁が脆弱になっていて損傷が見られる。また亀裂が生じている個所もある。

2 唐花含綬双鳳八花鏡 (図—11, 12) 1 面

法量：面径 12.9cm, 縁厚 0.6cm

処置前重量 281.4g, 処置後重量 281.6g

文様は圏線で内外区に分けている。内区は縁鈕を中心に綬を喰った双鳳を対向させ、上に唐花、下に小鳥と蔓草を配している。外区には2種類の花枝を各花卉ごとに交互に配している。全体に地は霰地である。

全体に薄い緑青と泥に覆われていて、和銅開珎の付着状態がわかる。縁が脆弱になっていて損傷が見られる。

3 和銅開珎 (図-13, 14)一括

法量：直径 2.4cm 前後, 厚さ 0.15cm 前後

処置後重量 2.7g 前後

中央の孔は方孔 (0.6cm×0.6cm 前後) で孔郭がめぐっている。銭文は回読で「和銅開珎」と鑄出されている。外郭の幅は0.2cm 前後。背は無文である。

いずれの和銅開珎も錆化が著しく、脆弱化して損傷が目立つ、全体に泥が付着している。

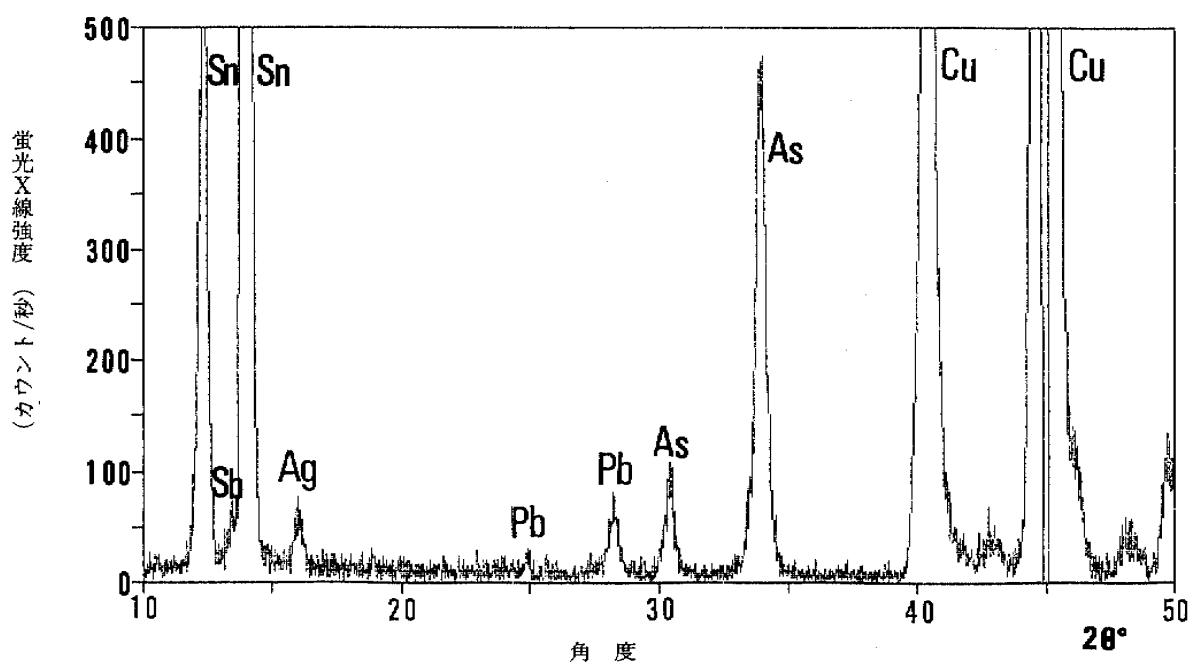
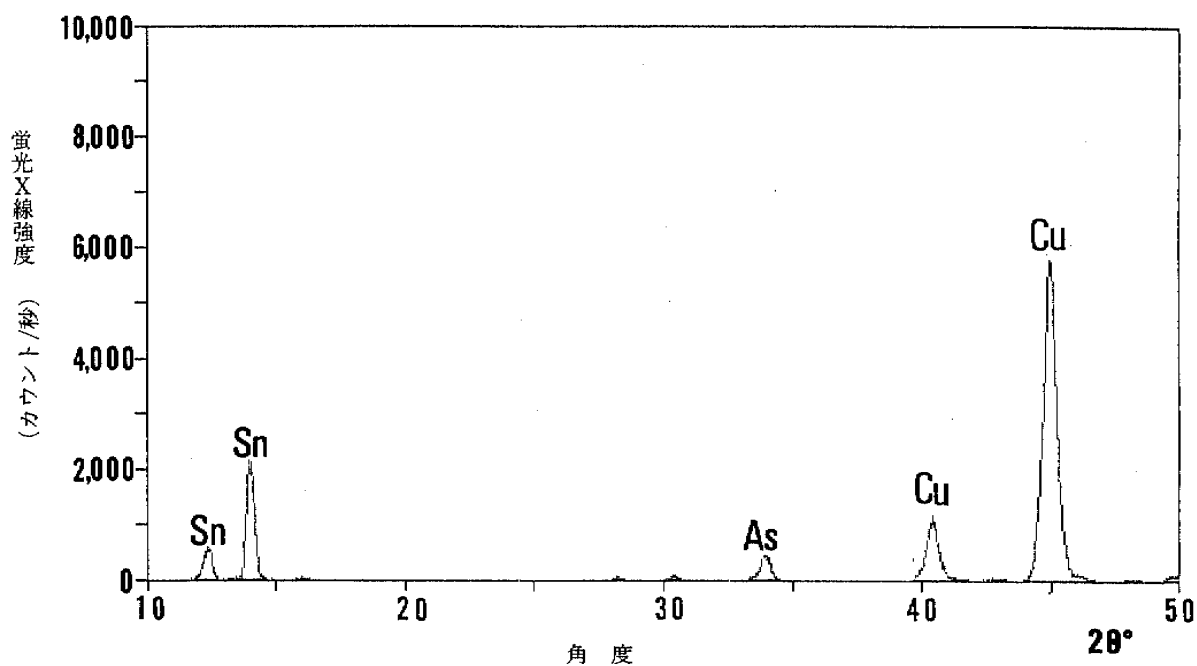


図-1 和銅開珎「A」蛍光 X 線スペクトル

Fig. 1 Xray Fluorescence Spectrum of a Bronze Coin 「A」

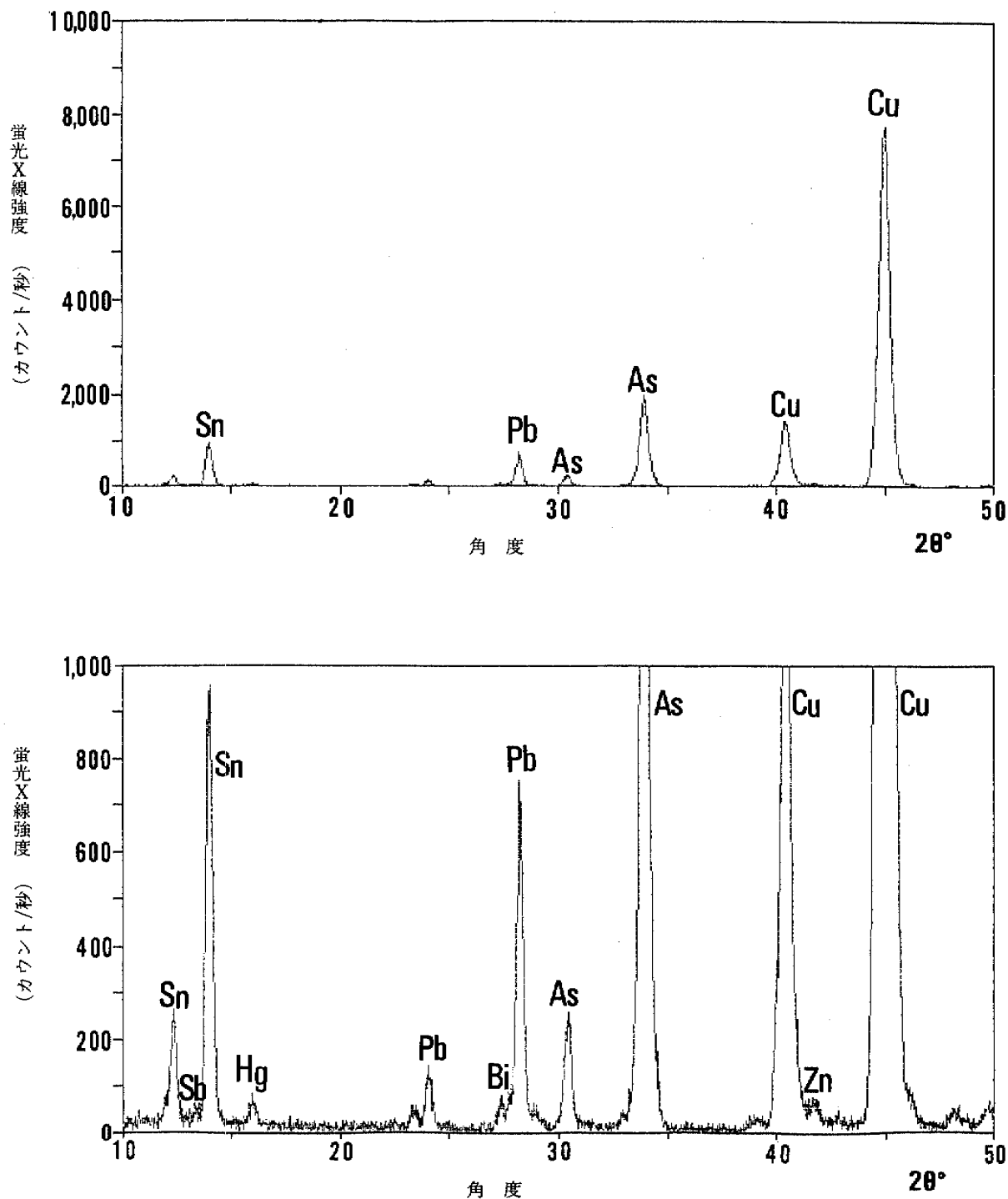
3. 材料調査および原料産地の推定

和銅開珎と八花鏡について、その材料の化学組成を蛍光 X 線分析法で非破壊的に調査し²⁾、また鉛同位体比から材料の産地を推定することを目的とした³⁾。

3-1 蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析はフィリップス社製波長分散型蛍光 X 線分析装置 PW1404LS で行なった⁴⁾。

機器の使用条件はスカンジウム管球を用い、60kV、50mA で一次 X 線を発生させ、資料に照



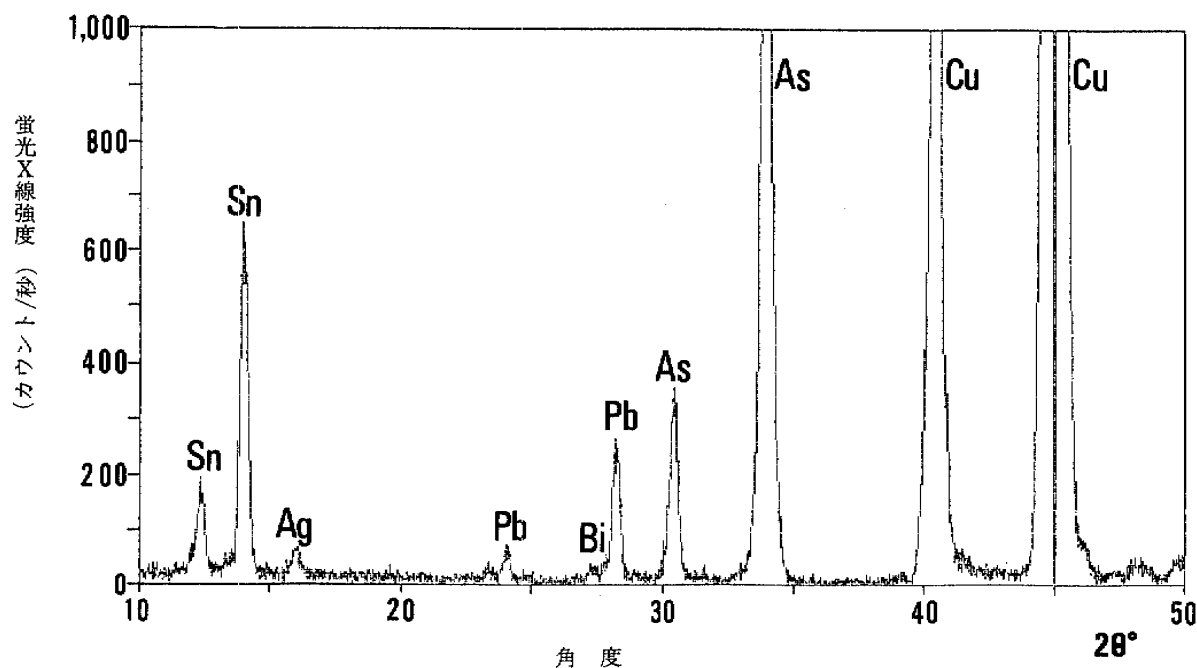
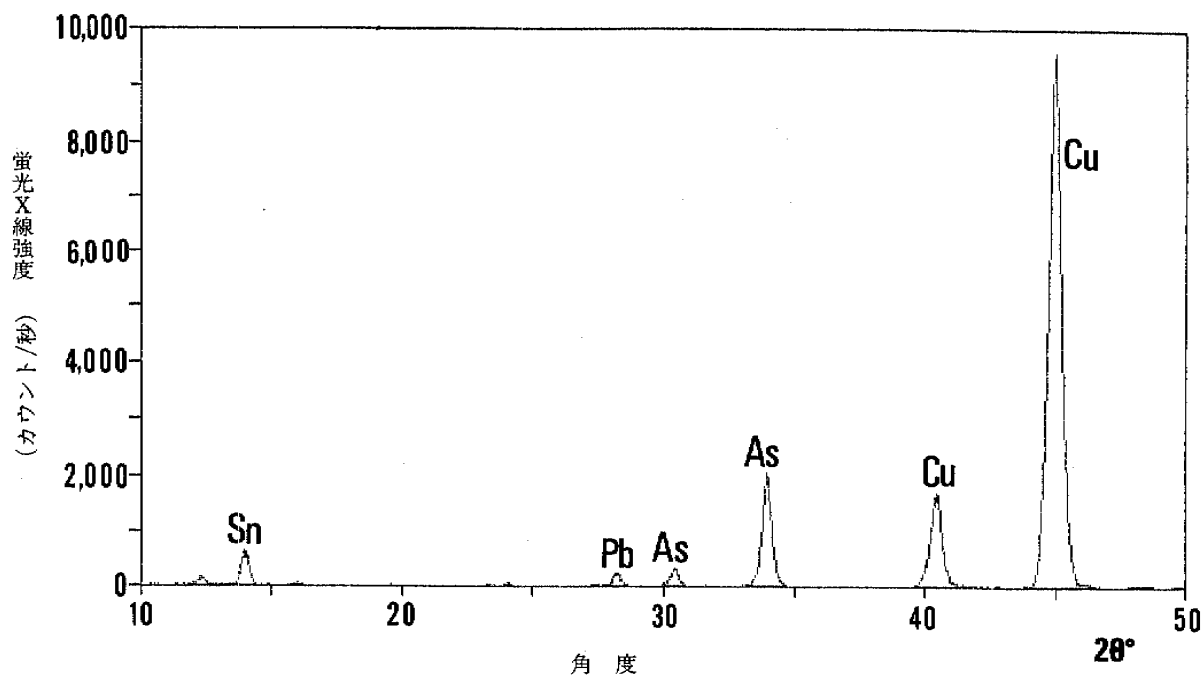
図一 2 和同開珎「T」蛍光X線スペクトル

Fig. 2 Xray Fluorescence Spectrum of a Bronze Coin 「T」

射し、二次 X 線を空気圧下でシンチレーションカウンタとガスフローカウンタの併用で測定した。測定角度範囲10度から50度までを25分かけて走査し、スペクトルを得た。

3-1-1 蛍光 X 線分析の結果

資料は花枝双鸞八花鏡に付着していた和銅開珎を A, B, C, E, F, 唐花含綬双鳳八花鏡に付着していた和銅開珎を R, S, T, U, 紐で繋がれている和銅開珎一括を銭文の側から一番上を G, 二番目を H, J, K, L, M, N, そして最も下を P とした。花枝双鸞八花鏡を Y, 唐花含綬双鳳八花鏡を Z とした。得られた蛍光 X 線分析の結果をつぎにまとめる。



図一3 和同開珎「U」蛍光X線スペクトル

Fig. 3 Xray Fluorescence Spectrum of a Bronze Coin 「U」

花枝双鸞八花鏡に付着していた和銅開珎

A：測定場所は銅銭の表面「同」の文字の部分。銅とスズの合金にヒ素が含まれている。錆の上からの測定のため、元素組成の定量はできないが、かなりのヒ素が含まれている。ヒ素の蛍光X線強度は鉛よりも強い。少量元素として鉛、不純物として微量のアンチモン、銀、ビスマスが見える。(図-1)

B：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側に当る部分。構成元素はAと良く似ている。ヒ素、スズ、鉛は構成元素ではあるが銅に比べてAより少ない。不純物として含まれている微量

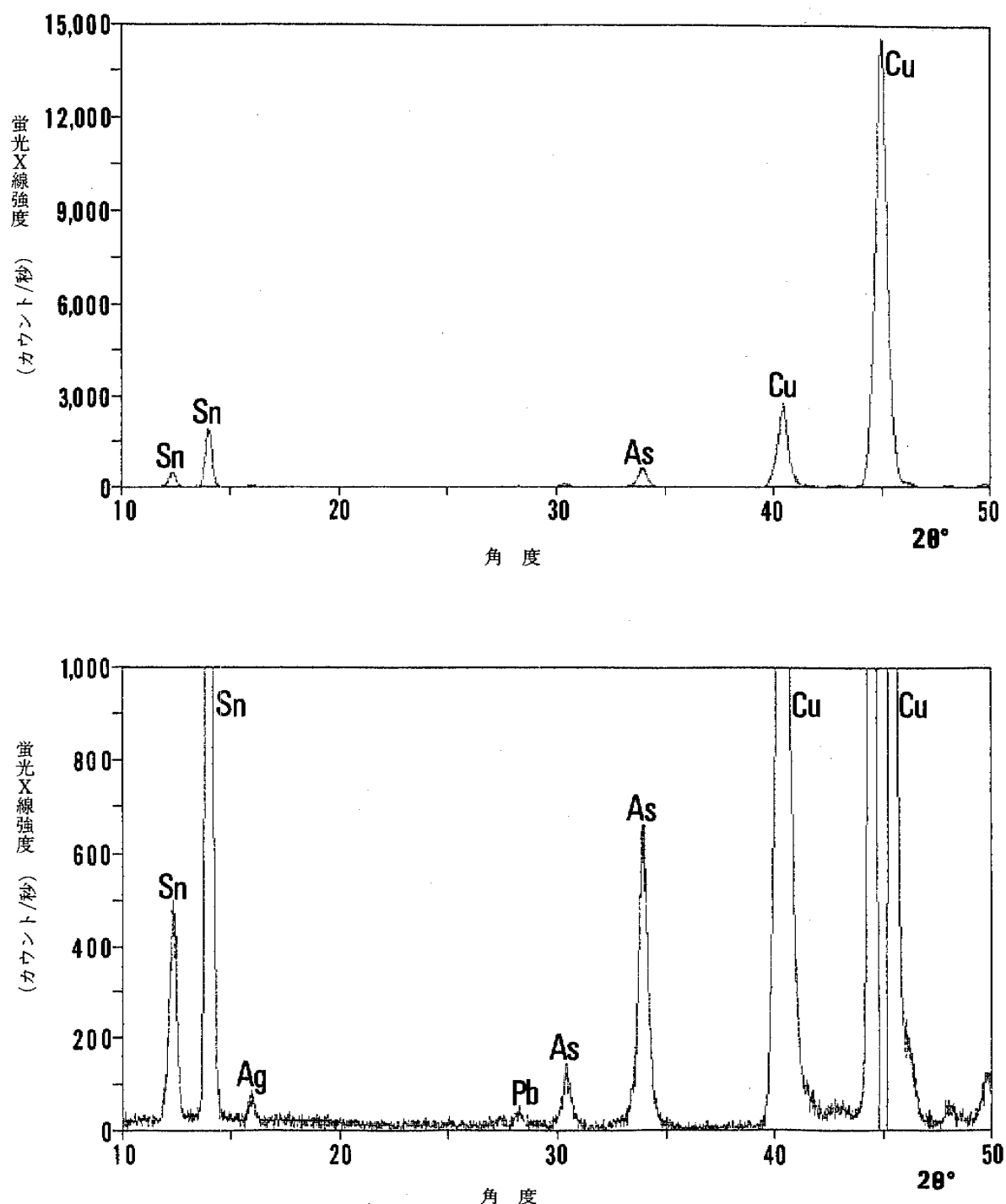
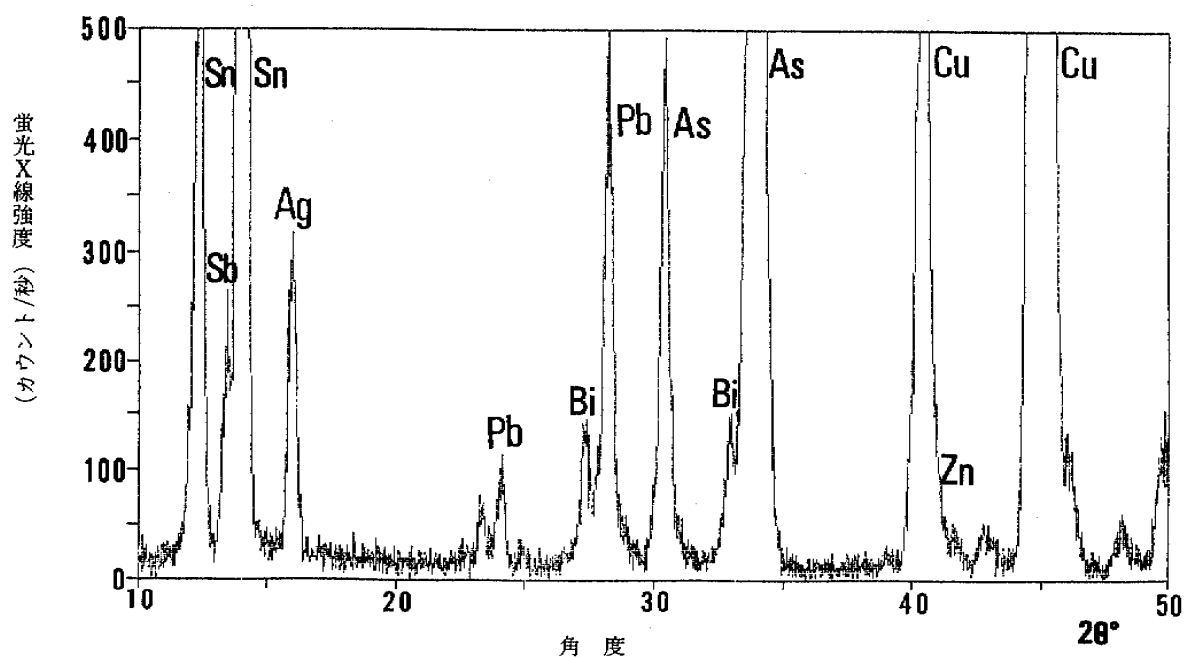
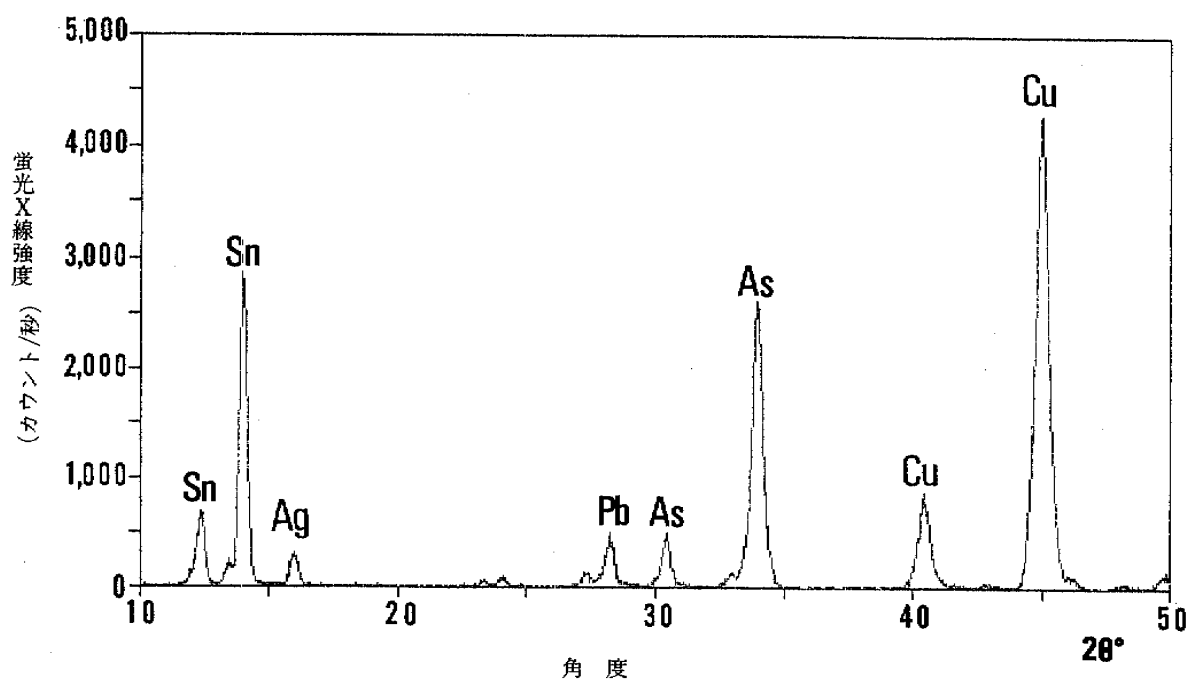


図-4 花枝双鸞八花鏡「Y」蛍光X線スペクトル

Fig. 4 Xray Fluorescence Spectrum of a Bronze Mirror 「Y」

元素も相対的に少なく見える。

- C：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、Bと同じ部分。構成元素はBと似ている。鉛量が少なく見える。
- D：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、Bと同じ部分。構成元素はBと似ている。但しスズ、鉛および不純物元素はかなり少ない。
- E：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、Bと同じ部分。構成元素はBと似ている。
- F：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、Bと同じ部分。構成元素はBと似ているが、スズ、ヒ素、鉛は少ない。



図一五 唐花含綬双鳳八花鏡「Z」蛍光X線スペクトル

Fig. 5 Xray Fluorescence Spectrum of a Bronze Mirror [Z]

紐でつながれた和銅開珎

G：測定場所は「和銅開珎」の裏側となった部分。重なっているため、文字の場所は分らず。構成元素は B と似ている。

H：測定場所は「和銅開珎」の「同」の部分。半分は G で隠れている。構成元素は B と似ているが、ビスマスが少ない。

P：測定場所は「和銅開珎」の裏側で、重なっていて文字が見えないので場所は特定できず。構成元素は B と似ている。

唐花含綬双鳳八花鏡に付着していた和銅開珎

R：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、B と同じ部分。構成元素は G と似ていて、B を始めとする他の資料よりスズの量はかなり少なく見える。

S：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、B と同じ部分。構成元素は B とよく似ている。

T：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、B と同じ部分。構成元素は B と似ている。亜鉛が見える。(図-2)

U：測定場所は「和銅開珎」の「同」の裏側で、B と同じ部分。構成元素は B と似ているが、スズが少ない。(図-3)

Y：花枝双鳳八花鏡。構成元素はスズの量に比較して、ヒ素が少ない。鉛はさらに少ない。微量の銀は見えるが、アンチモン、亜鉛、ビスマスは見えない。(図-4)

Z：唐花含綬双鳳八花鏡。構成元素は Y：花枝双鳳八花鏡とよく似ている。(図-5)

全体として相互に良く似た組成であると判断できる。但し表面を見ているだけなので、表面の状態や錆に依存して定量性に欠ける。亜鉛が検出されたりされなかったり、アンチモンが多かったり、少なかったりするがそれほど大きな違いとは思われない。A (図-1) は他の資料と比較して銅に対する他元素が多く見えるが、錆の状態の違いと判断でき、本質的な違いとは考えられない。G と R でスズが非常に少ないのは他の資料と本質的に異なっているかもしれない。

全部の資料でヒ素の量が非常に多いのは注目される。この問題は原鉱石がどのようなものであったかを考える上で今後の研究課題である。

スズと鉛は人為的に加えられた量であると考えられる。ただし鉛とスズは錆に濃縮すると言われており、今回の測定は錆の上からなので定量的にそれぞれの含有量をはっきり表せない。

アンチモン、銀、ビスマス、亜鉛は不純物として微量含まれる。これらは銅の精練時にぬけきれていなかったためと考えられる。

3-2 鉛同位体比の測定

鉛同位体比の測定は鉛を化学分離した後、VG 社製全自動表面電離型質量分析計 Sector-J で行なった⁵⁾。

採取した資料約 3 mg を石英製ビーカーへ入れ、硝酸 0.5ml を加え、加熱溶解し、白金電極を用いて、2 V で電気分解した。鉛は二酸化鉛として陽極に集めるので、これを硝酸、過酸化水素を加えて溶解し、鉛溶液とした。電気分解を 3 回行ない、鉛を精製した。鉛量を炭素炉原子吸光法で測定した後、同位体比測定のため、約 200ng をレニウムのフィラメント上にリン酸-シリカゲル法で固着した。分析計の中でフィラメント電流 2.4~2.6A として、²⁰⁸Pb のイオン流を 3×10^{-11} A の電流として、受けるように調整し、鉛同位体比を測定した。なお測定値は標準鉛 (アメリカ標準局の NBS-SRM-981) との比較で校正した。

表一 1 深谷遺跡出土と同開珎および八花鏡の鉛同位体比
Table 1 Lead Isotope Ratios of Bronze Coins and Mirrors

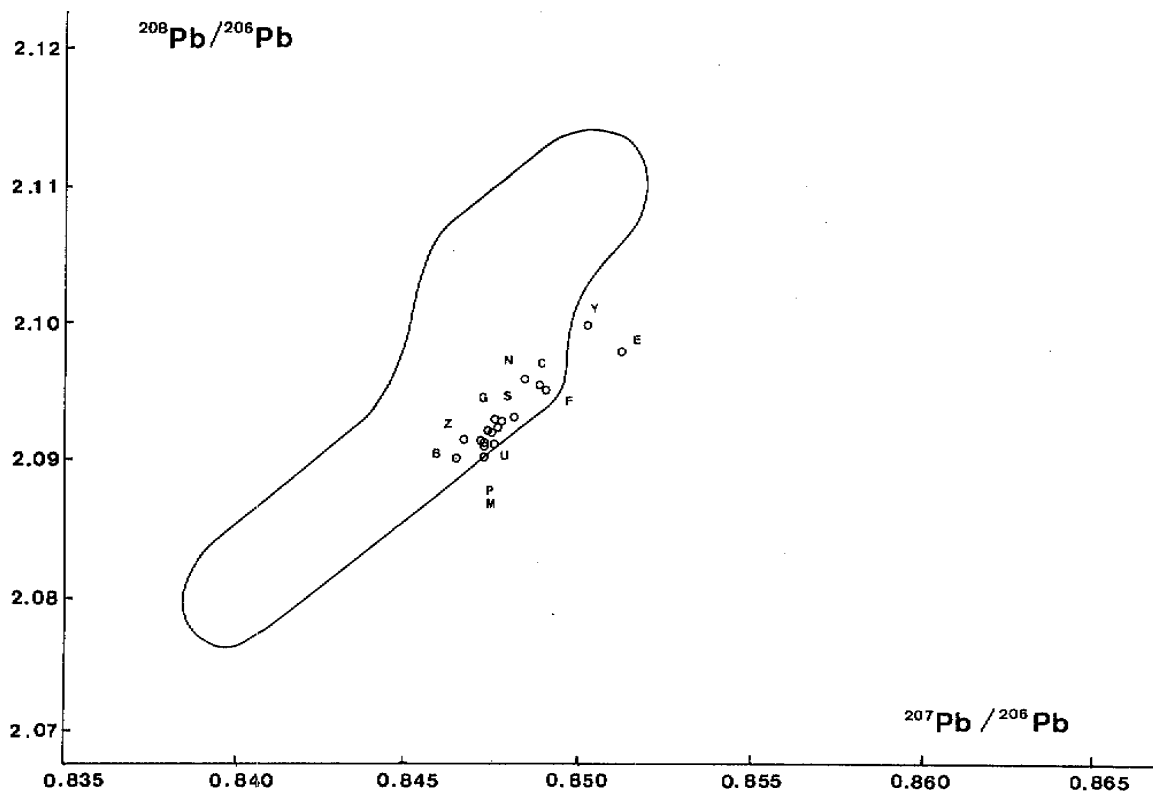
試料	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
A	18.427	15.610	38.536	0.8471	2.0913
B	18.428	15.598	38.516	0.8464	2.0901
C	18.398	15.616	38.551	0.8488	2.0954
D	18.417	15.605	38.528	0.8473	2.0920
E	18.355	15.624	38.509	0.8512	2.0980
F	18.403	15.624	38.556	0.8490	2.0951
G	18.433	15.622	38.578	0.8475	2.0929
H	18.432	15.619	38.562	0.8474	2.0921
J	18.425	15.610	38.530	0.8472	2.0912
K	18.419	15.605	38.514	0.8472	2.0910
L	18.432	15.619	38.562	0.8474	2.0921
M	18.396	15.585	38.450	0.8472	2.0901
N	18.447	15.650	38.663	0.8484	2.0959
P	18.392	15.582	38.441	0.8472	2.0901
R	18.421	15.616	38.550	0.8477	2.0927
S	18.405	15.609	38.524	0.8481	2.0931
T	18.414	15.607	38.526	0.8476	2.0922
U	18.408	15.601	38.494	0.8475	2.0912
Y	18.413	15.655	38.606	0.8502	2.0999
Z	18.470	15.637	38.628	0.8466	2.0914
誤差 (標準偏差)	± 0.010	± 0.010	± 0.020	± 0.0002	± 0.0004

3-2-1 鉛同位体比測定の結果

測定された鉛同位体比を表一 1 に示す。

これらの値を見ると、互によく似た値である。これらの値を図一 6 に示した。図中の曲線でかこまれた部分は、現代における日本の主要鉛鉱床が分布する領域である。図一 6 の中で殆どの資料は明らかに日本の領域の中に含まれているが、二、三の例外が見られる。しかしこれらはまだ今までに測定されていない鉱石の存在も当然あると考えられるので、日本の領域に入らないからと言ってただちに日本ではないとは言いきれない。むしろ和銅開珎が示しているのはこのような日本産の鉛があると言う事であろう。この例からすると和銅開珎を鑄造するために用いた鉛は一つの鉱山からの産だけでなく、少なくとも 2 ヶ所以上の産ではなかろうかと考えられる。

今までに鉛同位体比が測定された皇朝十二銭のなかで万年通宝・神功開珎・富寿神宝・乾元大宝の四種についてはすでに発表されており、それらは今回分析した資料と似た値を示している。



図一六 和同開珎と八花鏡の鉛同位体比分布

Fig. 6 A Distribution chart of Lead Isotope Ratios of Bronze Coins and Mirrors

4. 繊維の分析

和銅開珎の G~U までは紐でつながれており、紐の材質について次のように分析した。

4-1 材質

① twist test による

90°(角度)前後の反時計廻りの旋回を示した。したがって大麻と判断できる。回転角度は現代の大麻繊維で2~3回転することから、この繊維は経年によりかなり劣化していると考えられる。

② 繊維の断面形及び側面形による

断面形は図一七に示す通りで、大麻とみられる。スケールは10μである。

側面形は図一八の通りで、節(ふし)が認められる。節は麻類一般に存在するので、これだけで大麻と断定するには無理があるが、大麻であることの傍証とはなる。繊維の中軸部に随腔が通っているのが認められる。

③ 繊維の側面観

側面を顕微鏡で拡大してみると太細がかなり不揃いである。この事実から、あるいは屑物を使っている可能性も考えられる。また、繊維の周囲には糊状物が沢山付着している。

奈良時代における麻布のうち、大麻製と苧麻製の比率は(20~30%):(80~70%)で、苧麻を用いることが多いようである。

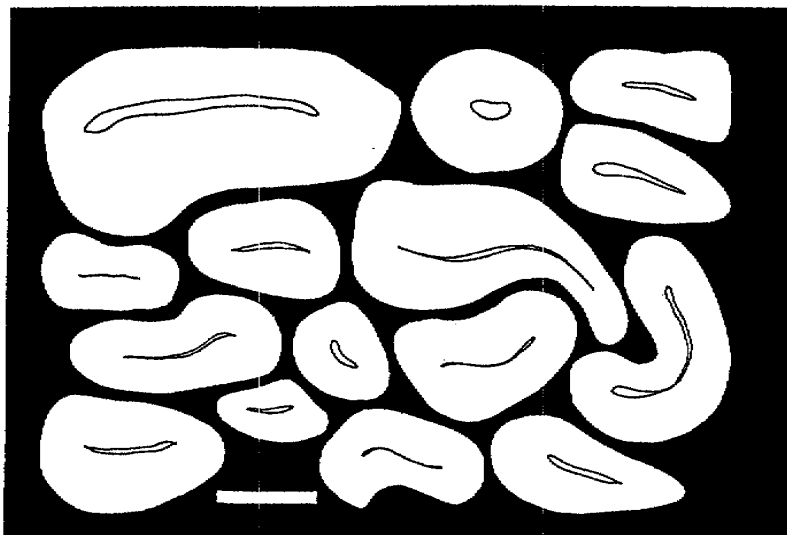
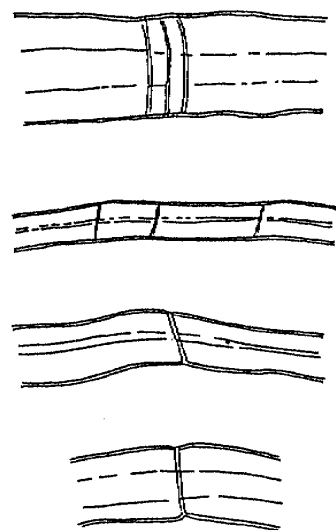


図-7 和同開珎に付着した繊維の断面形
Fig. 7 Fiber Section From Coin



0 10 μ

図-8 和同開珎に付着した繊維の側面形
Fig. 8 Side Section of Fiber From Coin

5. 保存修復

① クリーニング

表面に付着している土や錆は、脆弱な遺物については蒸留水を綿棒に染み込ませて拭取った。比較的保存状態の良い遺物については、エチルアルコールの中でブラッシングして落とした。より強固に着している錆には、ガラスブラッシュ、超音波メスを用いて除去した。

② 脱塩処理⁸⁾

フラスコに入れた水を加熱して水蒸気を発生させ、その水蒸気を遺物の入った容器の上部にセットした冷却器内で冷却して蒸留水を作る。出来た蒸留水を遺物の入った容器に導き、その水のなかに遺物からの塩化物イオンを溶出させる。容器内に塩化物が溶けた蒸留水が一定量以上溜まるとサイホンの働きによって蒸留水は元のフラスコに戻る。水蒸気の上りを早めるため、脱塩処理中の腐食を防止するために窒素ガスを毎分1リットル程度注入してソックスレー内部を窒素ガス雰囲気にしなが、ソックスレー内部を200mm/Hg程度に減圧して脱塩処理した。

③ 錆の安定化処理

ベンゾトリアゾール3%エチルアルコール溶液を減圧含浸し、そのまま30日間浸漬した。

④ 安定化処理の評価

ベンゾトリアゾール処理の終わった各遺物を高湿度下に一週間置き処理効果を判定した。今までの実験では、ベンゾトリアゾール処理の効果が無いものは2日程でブロンズ病の特徴である明るく白っぽい粉状の緑青が発生するが、1週間放置してもなんら変化が認められなかったのでベンゾトリアゾール処理が有効であると判定した。

⑤ 強化処理

各遺物を強化するためにベンゾトリアゾールを3%含有したアクリル樹脂(インクララック)を30mm/Hgに減圧して含浸させた。

⑥ 復元処理

破片の接合面がぴったり一致するところには、シアノアクリレート系接着剤を使用し、隙間のある接着面を有するもの場合には、エポキシ樹脂を用いて接着復元した。

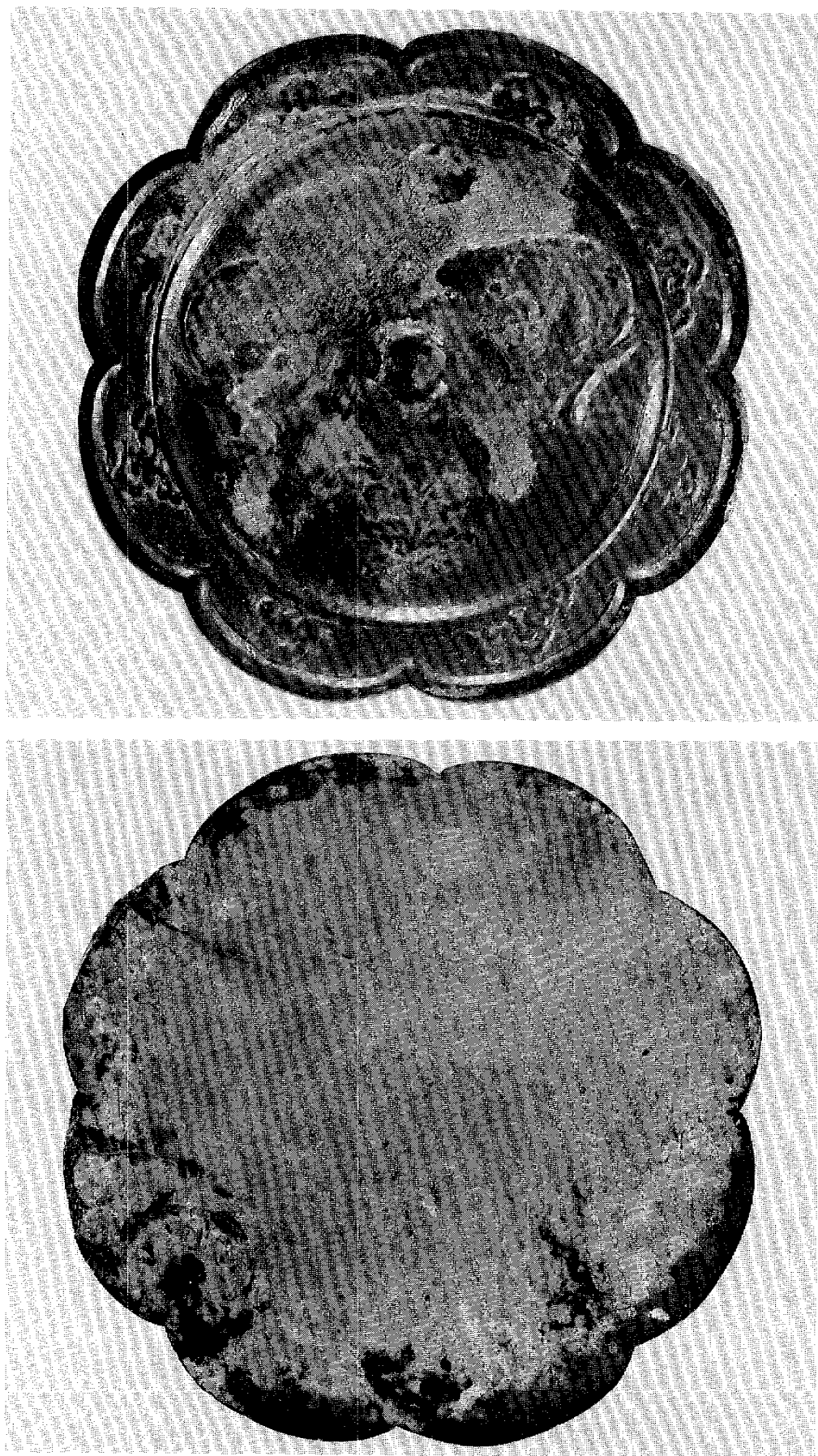
6. お わ り に

錆の安定化処理をしたとはいえ、相対湿度が高いところに保存すれば、錆が発生する危険性が高い。今後は水が露結しないように相対湿度40%以下の環境で保存管理することが望ましい。

付着していた繊維の同定については、京都工芸繊維大学名誉教授布目順郎氏に分析の労をとっていただいた。記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 静岡県埋蔵文化財調査事務所『深谷遺跡』埋蔵文化財発掘調査報告, (1989)
- 2) 大沢真澄「考古資料の理学的分析と年代測定法」『考古資料の見方』柏書房, (1983)
- 3) 馬淵久夫「青銅文化の流れを追って」『続考古学のための化学10章』東京大学出版会, (1986)
- 4) 平尾良光, 三浦定俊「東京国立博物館保管国宝竜首水瓶の科学的調査」『Museum』No.457, (1989)
- 5) 平尾良光, 馬淵久夫「表面電離型質量分析計 VG Sector-J の規格化」『保存科学』28, (1989)
- 6) 馬淵久夫, 平尾良光「鉛同位体比から見た銅鐸の原料」『考古学雑誌』68, 42—62 (1982)
- 7) 馬淵久夫, 平尾良光「東アジア鉛鉱石の同位体比—青銅器との関連を中心に—」『考古学雑誌』73, 199—210 (1987)
- 8) David A. SCOTT and Nigel J. SEELY., “The washing of fragile iron artifacts”, Studies in Conservation, Vol 32, 73—76 (1987)



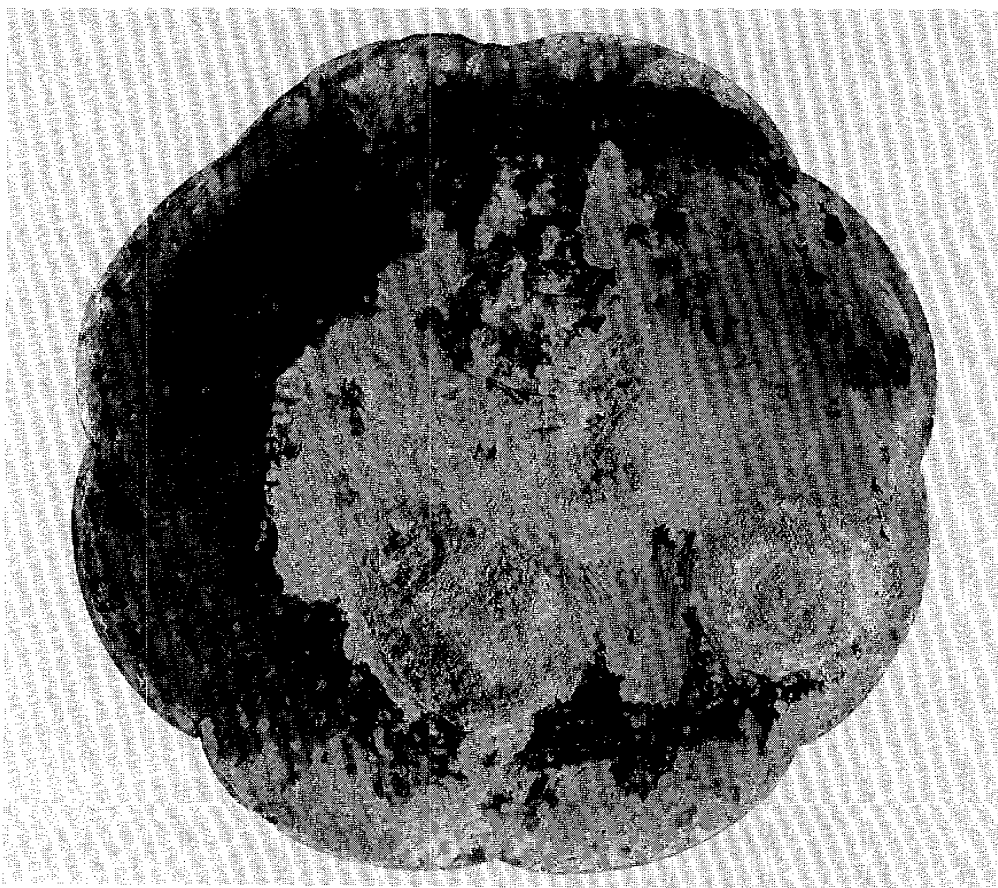
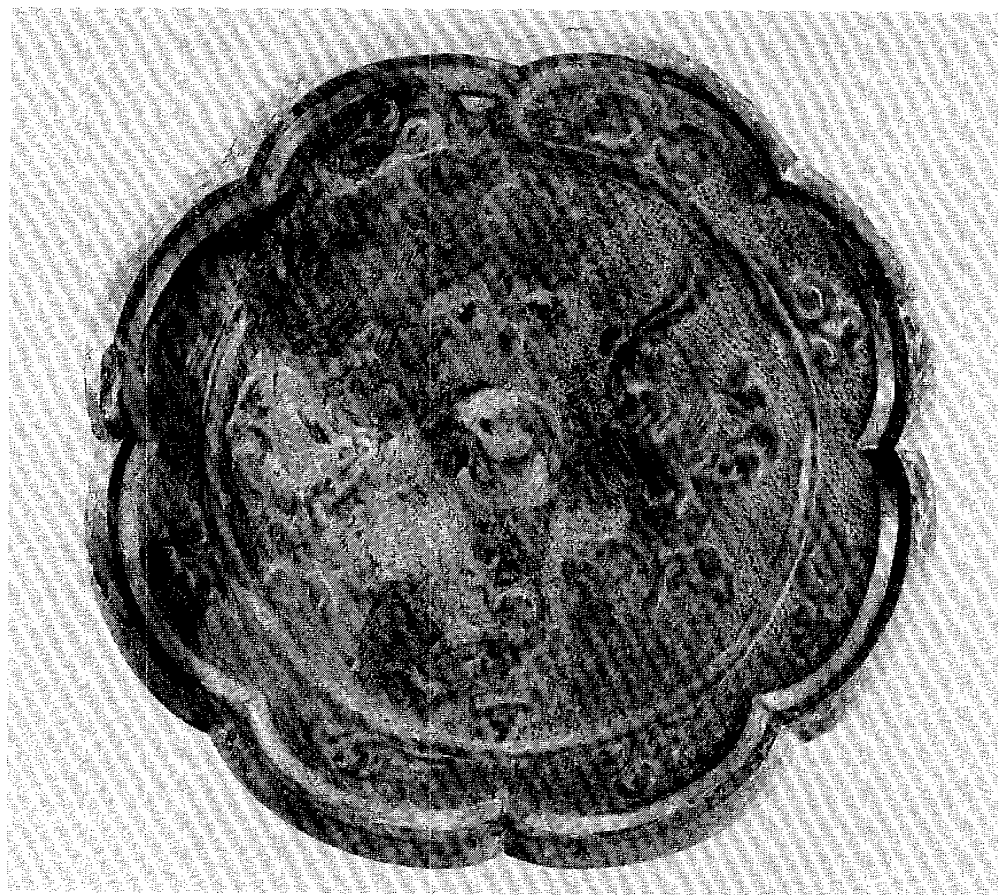
図一 9 花枝双鸞八花鏡「Y」修復前

Fig. 9 Bronze Mirror 「Y」 Before Treatment



図-10 花枝双鸞八花鏡「Y」修復後

Fig. 10 Bronze Mirror 「Y」 After Treatment



図一11 唐花含綬双鸞八花鏡「Z」修復前
Fig. 11 Bronze Mirror 「Z」 Before Treatment

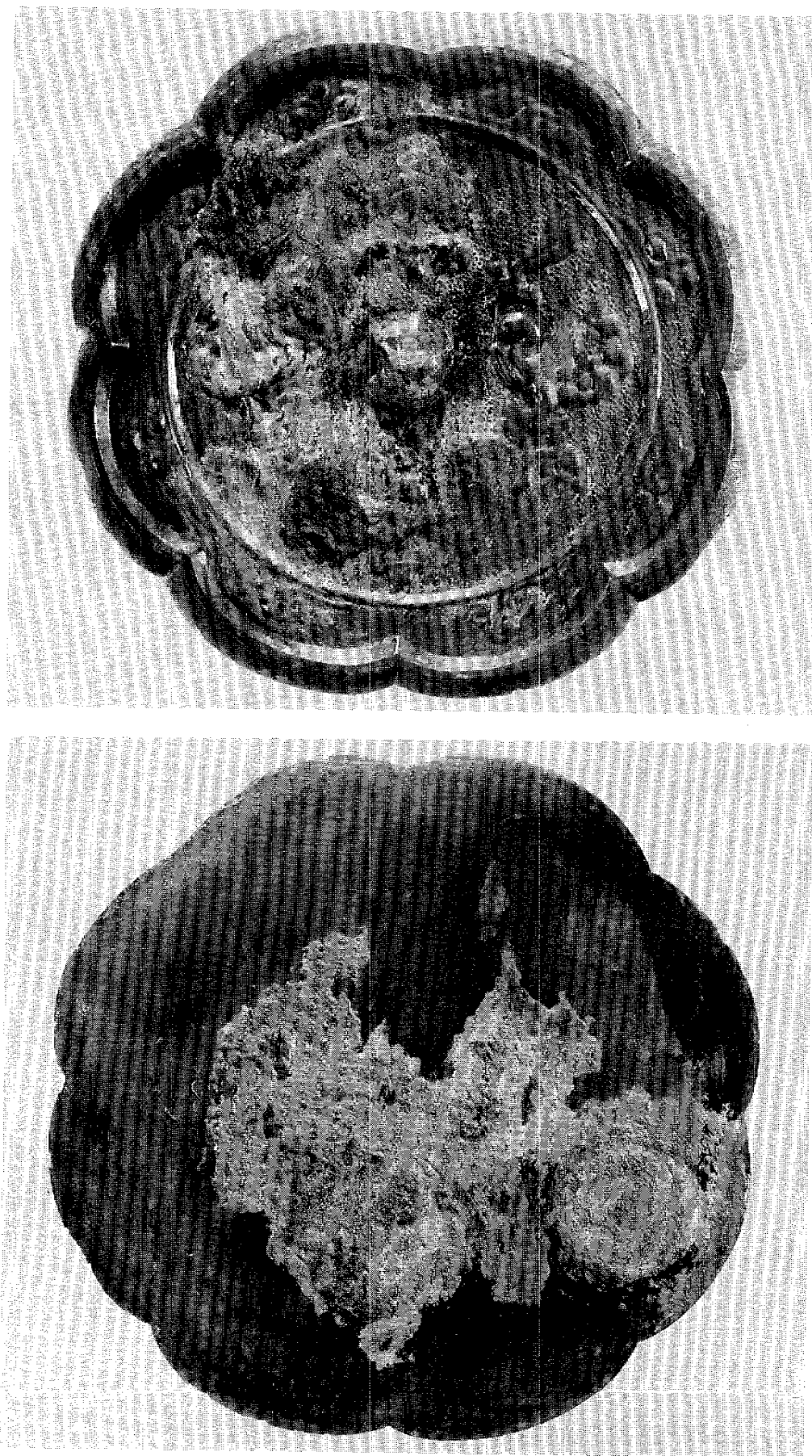
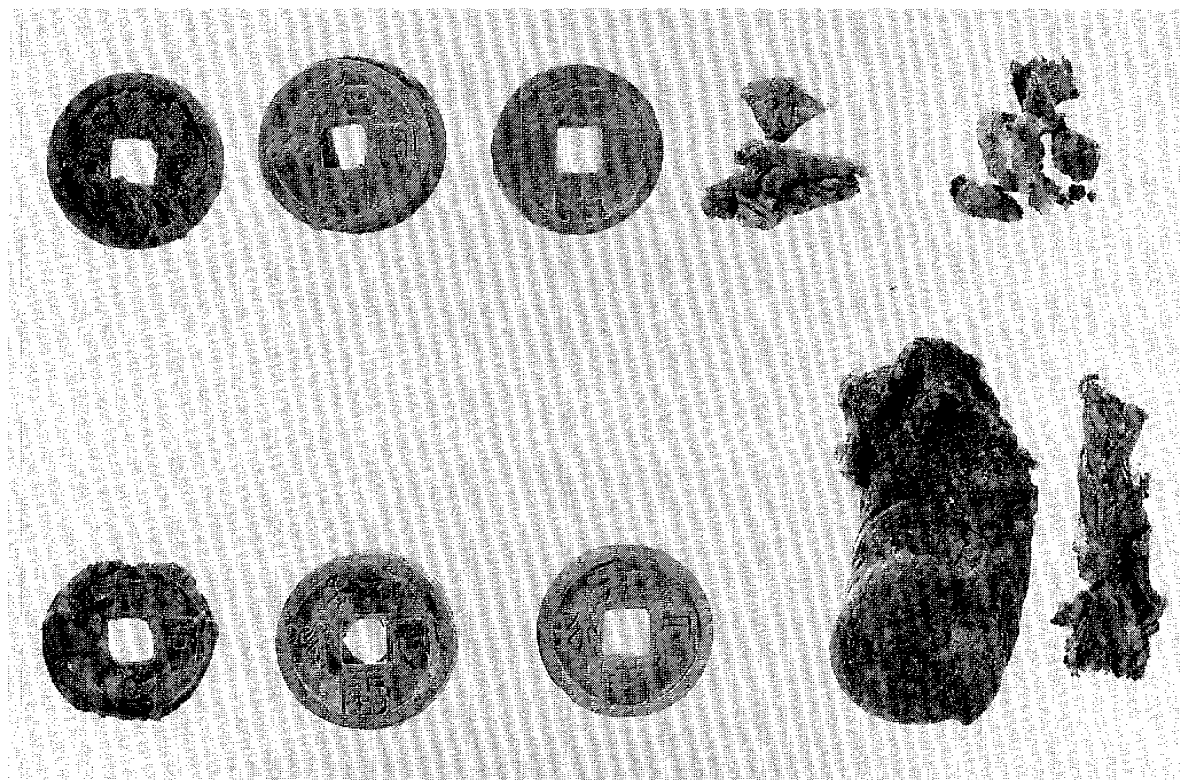
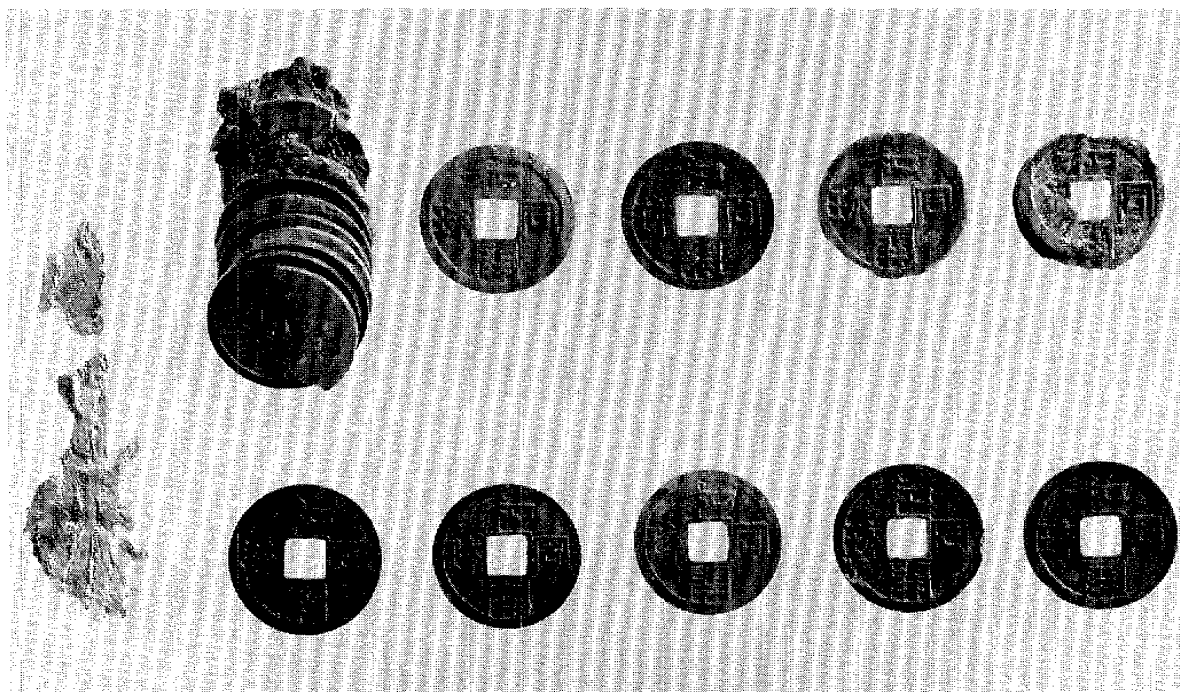


図-12 唐花含綬双鸞八花鏡「Z」修復後
Fig. 12 Bronze Mirror 「Z」 After Treatment



図一13 和同開珎 修復前
Fig. 13 Bronze Coins Before Treatment



図一14 和同開珎 修復後
Fig. 14 Bronze Coins After Treatment

Scientific Research Work and Conservation Treatment of Bronze Objects Excavated at the Fukaya Site, Shizuoka Prefecture

Shigeo AOKI and Yoshimitsu HIRAO

Bronze coins and mirrors which were excavated in 1987 at the Fukaya site in Kakegawa (ca A.D. 8th Century) were examined by scientific methods and were treated for conservation.

Following results were obtained by scientific measurements:

- 1) Coins consist mainly of copper and of a small amount of tin, arsenic and lead. Arsenic is generally more enriched in all coins than in Chinese bronze objects of the Eastern Han and Three Kingdom Periods.
- 2) Lead isotope ratios of the coins showed that lead used for the coins came from more than two Japanese mines.
- 3) Qualitative analysis of two bronze mirrors by X-ray fluorescence suggested that main components were copper and tin. Moreover, a small amount of arsenic and lead were recognized. Lead isotope ratios of corrosion product showed that lead contained in the mirrors came from a Japanese mine.

The conservation treatment of the bronze was as follows:

- 1) Cleaning by the use of soft glass-fiber, a bamboo spatula and an ultrasonic scalpel.
- 2) Washing with hot stream of pure water using a Soxhlet extractor for leaching out foreign ions such as chloride and sulfate ions.
- 3) Immersing in a solution of 3% benzotriazole in ethanol for stabilization.
- 4) Impregnation with an acrylic resin solution (Incralac) under a reduced pressure for consolidation.